

L29 ANSWER 17 OF 26 HCAPLUS COPYRIGHT ACS on STN  
 AN 1977:130010 HCAPLUS  
 DN 86:130010  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI **Whisker formation inhibition of bright electroplated tin coatings**  
 IN Tsujita, Yoshiyuki; Nakamura, Kenji; Kaizuka, Takanori  
 PA Hitachi, Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C25D003-30  
 CC 72-6 (Electrochemistry)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 51143533	A2	19761209	JP 1975-67650	19750606
PRAI	JP 1975-67650	A	19750606		

## CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 51143533	IC	C25D003-30
-------------	----	------------

AB **Whisker formation on bright electrodeposited**  
 Sn is prevented by electroplating the substrate with dull (**grain size 2-10 .mu.)** Sn or Ni prior to the bright Sn electroplating. The method is esp. useful for Sn electroplating on electronics devices. Thus, soft steel (SPC-E) specimens were dull-Sn electroplated (**grain size 4-10 .mu.; thickness 0.5-20 .mu.)** in a bath contg. Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 200, HBF<sub>4</sub> 50, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25, and gelatin 6 g/L at 25.degree. and 2 A/dm<sup>2</sup>, and subsequently they were bright-Sn electroplated (**grain size .ltoreq. 1.2 .mu.; thickness 0.1-40 .mu.)** in a bath contg. SnSO<sub>4</sub> 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100, cresolsulfonic acid 30, UTB-No. 1 (a dispersing agent from Ishihara Yakuhin Co.) 20 g/L, UTB-No. 2 (a brightener from Ishihara Yakuhin K. K.) 8, and HCHO 5 mL/L at 18.degree. and at 2 A/dm<sup>2</sup>. No whiskers were obsd. even after 2 yr storage of these specimen, except in the case of the specimen with 40-.mu.-thick bright Sn plate.

ST **tin bright electroplating whisker inhibition**  
 IT **Crystal whiskers**  
 (formation of, inhibition of, in bright tin electroplating)

IT 7440-31-5, uses and miscellaneous  
 RL: PRP (Properties)  
 (electroplating of, on steel, whisker formation inhibition in)

IT 26590-31-8 62340-02-7 62340-03-8  
 RL: PRP (Properties)  
 (in electroplating, of bright tin, inhibition of crystal whisker formation in relation to)



特 許 願 23

昭和 50 年 6 月 6 日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称

ホイスカの発生を防止した光沢スズめつき法

発 明 者

住 所 横浜市戸塚区吉田町 292 番地  
株式会社 日立製作所横浜研究所内  
氏 名 辻 田 嘉 之

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号  
名 称 (510) 株式会社 日 立 製 作 所  
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号  
株式会社 日 立 製 作 所 内  
電 話 東京 270-2111 (大代表)  
氏 名 (特許) 弁 理 士 薄 田 利 幸



50 067650

明 細 書

1 発 明 の 名 称 ホイスカの発生を防止した光沢スズめつき法

2 特 許 請 求 の 範 囲

被メッキ体表面に結晶粒径 2μ~10μ の無光沢スズめつき、又はニッケルめつきを行ない、このメッキ膜上に光沢スズめつきを行なったことを特徴とするホイスカの発生を防止した光沢スズめつき法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は電子部品のスズめつき表面からのホイスカの発生を防止する方法に関するものである。

電子部品の多くは、その素材の表面保護、耐食性付与、装飾および良好なはんだ付け性維持の目的で表面にスズめつきが施される。スズめつき浴の種類は数多く存在するが、電子部品のスズめつきとしては、表面が光沢を呈し、耐食性およびはんだ付け性の優れた各種の光沢スズめつきが専ら用いられている。この光沢スズめ

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-143533

③ 公開日 昭 51. (1976) 12. 9

② 特願昭 50-67650

② 出願日 昭 50. (1975) 6. 6

審査請求 未請求

(全 4 頁)

庁内整理番号

7602 42

7602 42

⑤ 日本分類

12 A231-5  
12 A231-4

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C25D 3/30  
C25D 3/12  
C25D 5/12

つきとは、めつき浴中に光沢剤を一種または数種添加しためつき浴を用いてめつきするものである。これに対して、めつき皮膜の表面が光沢を呈しないスズめつきは無光沢スズめつきと呼ばれ、これはめつき浴中に添加剤を入れないかまたはゼラチン、ペプトン、ペーターナフトール、ニカワなどの有機物質を添加したものである。一方、一般にスズめつきの光沢剤としては、木ガタル、セチル・トリメチル・アンモニウム・ブロマイド、アミン・アルデヒド系およびこれらの合成物などと、アルキル・アリル・ポリエチレン・アルコールやポリオキシ・エチレン・アルキル・フェノールエーテルなどの分散剤とを併用して使用される。光沢スズめつきは、無光沢スズめつきと比較して結晶粒径 4μ~12μ のめつき皮膜の組織が緻密でピンホールがはるかに少ないことから、その装飾的価値の外に、耐食性やはんだ付け性が結晶粒径 2~10μ の無光沢スズめつきよりも優れているため、前述のように電子部品のスズめつきに専ら用いられてきてい

る。

しかしながら、この光沢スズめつき表面からはスズの単結晶から成る針状の結晶、いわゆるホイスカが極めて発生しやすい。このホイスカは太さ  $1\sim5\mu$ 、長さ最大  $10\mu$  程度に達するため、電子部品の光沢スズめつき表面から発生、生長した場合、回路間または端子間で電気的に短絡して、絶縁不良やノイズなどの障害を発生したり、時には焼損などの重大な故障の原因となる危険性を有している。特に最近の部品および装置がますます小型化、軽量化してきているため、回路間または端子間の間隔がますます短くなつてきており、ホイスカが発生した場合、回路間または端子間にホイスカが橋わたしする率が高くなつてきている。さらに、最近電子部品が弱電流化しているため、橋わたしたホイスカが細くても、ホイスカに流れる電流による発熱でホイスカが瞬間的に焼き切れずに継続して電流が流れることにより、電子部品の短絡事故が極めて起りやすくなり、事故発生率も高くなつ

3  
する方法、(2)スズと他の金属、たとえば鉛、ニッケル、銅、ビスマス亜鉛、アンチモンなどとの共析、いわゆる合金めつきとする方法、(3)めつき中に浴中の両電極の極性を周期的に逆転させたり、あるいは超音波エネルギーによつてめつき金属中の水素吸蔵量をできるだけ少なくする方法がある。

しかしながら、これらの方法には実施上各種の問題がある。たとえば、(1)のめつき後熱処理をする方法は、処理に長時間を要し、かつ、プラスチックなどの材料とともに組みこんだ部品や、A・B・S樹脂上のめつきなどでは、加熱条件によつてこれらの樹脂が融解あるいは軟化して変形するため処理温度に制約がある。そのため、温度をさげて熱処理をしようとする、さらに処理に長時間を要したり、ホイスカの発生、生長を効果的に防止できない欠点がある。

また、空気中で  $150\sim180^{\circ}\text{C}$  の温度で加熱した場合、スズめつきの表面が酸化されるため、電子部品表面の耐食性やはんだ付け性が低下する。

ている。一方、無光沢スズめつき表面からは、スズの単結晶から成る結晶のホイスカが比較的発生しにくい、前述のように耐食性やはんだ付け性が悪い、電子部品のスズめつきとしては適さない。光沢スズめつき表面からホイスカが発生しやすいのは、めつき浴中の光沢剤の効果でめつき皮膜の結晶の生長が抑えられて結晶粒径  $0.1\sim1.2\mu$  の微結晶になつているため、めつき皮膜中の格子欠陥密度が極めて高く、ホイスカの発生、生長の駆動力と考えられる内部のひずみエネルギーが非常に大きくなつているためとか、あるいは光沢剤がスズとともにめつき皮膜中に共析されるため、めつき皮膜中の内部応力が非常に大きくなり、これがホイスカの発生、生長を促進するためとか、いろいろな説があるが、現在明確なことはわかっていない。

次に、光沢スズめつき表面からのホイスカの発生防止法としては各種の方法があり、その一部は実際の製品にも採用されている。すなわち (1)スズめつき後に  $150\sim180^{\circ}\text{C}$  程度の温度で熱処理

4  
このため、空気中の加熱を避けて真空中などの不活性ガス雰囲気中で加熱しようとする、設備に多額の費用を要したり、工数が多くなつたりして、製品のコストが高くなる欠点がある。また下地金属の種類によつては、加熱によつて下地金属のスズめつき皮膜への拡散が促進され、スズめつき皮膜の耐食性やはんだ付け性を劣化させる場合も生じる。(2)の合金めつきとする方法では、ホイスカの発生、生長が著しく抑制されるが、一方で耐食性やはんだ付け性が低下したり、電気的特性が低下して、別の問題や不良が生じる危険性が出てくる。(3)のめつき皮膜中の水素吸蔵量を少なくするなどの方法は、ホイスカの発生がこの水素吸蔵量の影響のみによつて起る場合には、かなりの効果を期待できる。しかし、ホイスカを発生させる要因は多く、各種のめつき条件、たとえば、めつき液の組成、めつき液中の不純物の種類や濃度、光沢剤の濃度やその分解物の濃度および液温等が微妙に相乗して影響することがあり、すべての光沢スズ

めつきに対して完全にホイスカの発生を防止することは困難である。また、めつき条件の管理についても種々の問題が発生する危険性がある。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、電子部品のスズめつきのはんだ付け性、耐食性および電気的特性をそこなりことなく、光沢スズめつき表面からのホイスカの発生、生長を効果的に防止するための電子部品の光沢スズめつき又はニッケルめつき方法を提供することにある。

本発明の特徴とする所は、電子部品の光沢スズめつき製造からのホイスカの発生を防止する方法として、被めつき体表面に光沢スズめつきを行なう前に、無光沢スズめつき又はニッケルめつきを行なうにある。そして本発明によればホイスカの発生が防止出来、電子部品の短絡事故発生の危険性を著しく軽減し、信頼性を向上させることが出来る。

ここで被めつき体の材質は軟銅、銅、貴銅、リン青銅、洋白、コパール、ベリリウム銅、銀で

薬品製  $UTB_{H2}$  8ml/l、ホルマリン (38%) 5ml/l) にて浴温 18℃、陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $0.1 \sim 0.8 \mu$  の光沢スズめつきを  $0.1 \mu, 1 \mu, 2 \mu, 5 \mu, 8 \mu, 15 \mu, 20 \mu, 30 \mu, 40 \mu$  の範囲の厚さにめつきした後、温度  $15 \sim 30^\circ C$  の室内に放置したときの、各試料の光沢スズめつき表面からのホイスカの発生状況  
前記の素材に厚さ  $5 \mu$  の銅下地めつき後、前記  $0.1 \sim 40 \mu$  の厚さに光沢スズめつきを行なつた試料の光沢スズめつき表面からは、めつき後 300 日までにすべての試料にホイスカの発生が認められた。また厚さ  $5 \mu$  のニッケル下地めつきを行なつたものについては、光沢スズめつき厚さが  $20 \mu$  より厚いもののみめつき後 18 ヶ月以内にホイスカが発生した。

次に前記素材と前記素材上に前記の銅、ニッケル下地めつきを行なつたもの全てについて、無光沢スズめつき浴甲 (硫酸第一スズ  $40g/l$ 、硫酸  $100g/l$ 、クレンジールスルホン酸  $30g/l$ 、ベータナットール  $1g/l$ 、ゼラチン  $2g/l$ ) にて液温  $23^\circ C$ 、陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $2 \sim 5 \mu$  の

特開 昭 51-143533 (3)  
ある。そしてこれら被めつき体上に行なり無光沢スズめつき又はニッケルめつきの厚さは  $0.5 \mu$  より厚ければ良く、めつき厚さが厚いほど電子部品の耐食性は良くなるが、実用上  $0.5 \sim 20 \mu$  であることが望ましい。無光沢スズめつき又はニッケルめつきの厚さが  $0.5 \mu$  より薄いとホイスカ発生が防止出来ない。無光沢スズめつき又はニッケルめつき上に行なり光沢スズめつきは厚さ  $0.1 \mu \sim 20 \mu$  が好ましい。  $0.1 \mu$  より薄い厚さではめつきを行なつた電子部品の耐食性が劣り、  $20 \mu$  より厚いとこれらのめつきの下に設けた無光沢スズめつきのホイスカ発生防止効果がなくなる。

以下本発明を実施例をもつて説明する。

#### 実施例 1

軟銅 (SPC-E)、貴銅 ( $B_2P_{1-2}$ )、コパール ( $Ni 29\%, Co 16\%, 残 Fe$ )、リン青銅 ( $PBP_2$ )、洋白 ( $N_2P_2$ )、銀素材の表面 (寸法  $50 \times 50 \times 1t$ ) に光沢スズめつき A 浴 (硫酸第一スズ  $40g/l$ 、硫酸  $100g/l$ 、クレンジールスルホン酸  $30g/l$ 、分散剤 (石原薬品製  $UTB_{H2}$ )  $20g/l$ 、光沢剤 (石原

無光沢スズめつきを  $0.5 \mu, 2 \mu, 5 \mu$  ならびに  $20 \mu$  の厚さにめつきした後、これら 4 種類の厚さの無光沢スズめつきをした試料について、無光沢スズめつき上にそれぞれ、  $0.1, 1, 2, 5, 8, 15, 20, 30$  ならびに  $40 \mu$  の 9 種の厚さに光沢スズめつき A 浴にて浴温  $18^\circ C$ 、陰極電流密度  $2A/dm^2$  で光沢スズめつきした試料を作成した。これらを、前記と同じように、温度  $15 \sim 30^\circ C$  の室内に 2 年間放置した。その結果、光沢スズめつき厚さが  $20 \mu$  より厚いものはすべてめつき後 9 ヶ月から 12 ヶ月の間にホイスカが認められた。また光沢スズめつき厚さ  $40 \mu$  のものは、めつき後 10 ヶ月から 15 ヶ月の間に、すべての試料にホイスカが認められた。しかし、光沢スズめつき厚さ  $0.1 \mu \sim 20 \mu$  のものからは、めつき後 2 年経つてもホイスカは認められなかった。

#### 実施例 2

軟銅 (SPC-E) の試料 ( $50 \times 50 \times 1t$ ) の表面に無光沢スズめつき Z 浴 (ホウフッ化スズ  $20.0g/l$ 、ホウフッ酸  $5.0g/l$ 、ホウ酸  $2.5g/l$ 、ゼラチン  $4.0g/l$ ) で

浴温 25℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  にて結晶粒径  $4 \sim 10\mu$ , 厚さ  $0.5\mu, 2\mu, 5\mu$  ならびに  $20\mu$  の無光沢スズめつきを行なった試料の表面に、それぞれ  $0.1\mu, 1\mu, 2\mu, 5\mu, 8\mu, 15\mu, 20\mu, 30\mu$  ならびに  $40\mu$  の厚さに、光沢スズめつき浴 A にて浴温 18℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $0.1 \sim 0.8\mu$  の光沢スズめつきを行なった。これらの試料を、温度 15℃~30℃ の室内に 2 年間放置したが、光沢スズめつき厚さ  $40\mu$  以外の試料にはホイスカは発生しなかった。

#### 実施例 3

軟銅 (SPC-E) の試料 ( $50 \times 50 \times 1t$ ) の表面に、光沢スズめつき浴 B にて (硫酸第一スズ  $50g/l$ , 硫酸  $170g/l$ , 亜硝酸ナトリウム  $50g/l$  - 製光沢剤ルモ  $50ml/l$ ) 浴温 20℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $0.5 \sim 12\mu$  の光沢スズめつきを  $0.1\mu, 1\mu, 2\mu, 5\mu, 8\mu, 15\mu, 20\mu, 30\mu$  ならびに  $40\mu$  の厚さにめつきした試料を作成し、これを温度 15~30℃ の室内に放置したところ、めつき後 3 ヶ月から 12 ヶ月の間にすべての試料のスズめつき表面からホイスカは発生しなかった。

料の表面に、それぞれ  $0.1\mu, 1\mu, 2\mu, 5\mu, 8\mu, 15\mu, 20\mu, 30\mu$  ならびに  $40\mu$  の厚さに光沢スズめつき浴 A にて浴温 18℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $0.1 \sim 0.8\mu$  の光沢スズめつきを行なった。これらの試料を温度 15℃~30℃ の室内に 2 年間放置したが、光沢スズめつき厚さ  $40\mu$  以外の試料にはホイスカは発生しなかった。

以上の実施例では、無光沢スズめつき浴として 2 種類光沢スズめつき浴として 2 種類ニッケルめつき浴として 1 種類を用いて実験した結果を説明したが、めつき浴の種類はこれらに限られるものではなく、無光沢スズめつき浴の種類としては、めつき皮膜の結晶粒径  $2\mu$  以上のすべてのスズめつき浴に、また光沢スズめつき浴の種類としては、めつき皮膜の結晶粒径  $12\mu$  以下のすべてのめつき浴に適用できる。

以上述べたごとく本発明によれば、光沢スズめつきからホイスカが発生するのを防止出来、電子部品の短絡事故発生の危険性を著しく低減し信頼性を向上させることが出来る。

代理人弁護士 薄 田 利幸

特開昭51-143533 (4)  
スカが発生した。次に、同じ軟銅基材の表面に無光沢スズめつき浴甲を用いて浴温 25℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $2 \sim 5\mu$  厚さ  $0.5\mu, 2\mu, 5\mu$  ならびに  $20\mu$  の無光沢スズめつきを行なったのち、この上に光沢スズめつき浴 A を用いて浴温 18℃, 陰極電流密度  $2A/dm^2$  で結晶粒径  $0.1 \sim 0.8\mu$  の光沢スズめつきを、 $0.1\mu, 1\mu, 2\mu, 5\mu, 8\mu, 15\mu, 20\mu, 30\mu$  ならびに  $40\mu$  の厚さにめつきした。これらの試料を、温度 15~30℃ の室内に放置したところ、光沢スズめつき厚さ  $30\mu$  と  $40\mu$  の試料はめつき後 12 ヶ月から 18 ヶ月の間で、全ての試料にホイスカが認められたが、 $0.1\mu \sim 20\mu$  の厚さの試料については、めつき後 2 年経過してもホイスカは認められなかった。

#### 実施例 4

軟銅 (SPC-E) の試料 ( $50 \times 50 \times 1t$ ) の表面にニッケルめつき (硫酸ニッケル 7 水塩  $240g/l$ , 塩化ニッケル 6 水塩  $45g/l$ , 希硫酸  $30g/l$ , pH 5.0) で浴温 50℃, 陰極電流密度  $5A/dm^2$  にて厚さ  $0.5\mu, 2\mu, 5\mu$  ならびに  $20\mu$  のニッケルめつきを行なった試

#### 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 特 許 願 書	1 通
(3) 発 明 説 明 書	1 通
(4) 特 許 願 書 本	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

#### 発 明 者

住 所 横浜市戸塚区吉田町 292 番地  
株式会社 日立製作所横浜研究所内  
氏 名 中 村 健 二

#### 住 所 向 上

氏 名 貝 塚 隆 則